

давления Δp , n_i – число пор i -го радиуса на единичной поверхности при толщине пленки l , η – вязкость композиции.

Константы скорости водопоглощения $\kappa = d\Delta m/dt$, где Δm – масса воды, поглощенной цеолитом за время t , рассчитаны графически (табл. 1).

Изученные композиции ПАВ водопоглощаемы $(\partial \Delta m / \partial t)_{C_{\text{ПАВ}}} > 0$. Наименее влагопроницаемы ($C_{\text{ПАВ}} = 10$ мас. %) композиции Γ_{89} , наиболее – ТВК-1. Увеличение относительной влажности воздуха повышает $(\partial \Delta m / \partial t)_{C_{\text{ПАВ}}}$ повышается. κ композиций уменьшается с ростом длины углеводородного радикала алкана $(\partial (d\Delta m/dt) / \partial n_c)_{n.c. \text{ ПАВ}} < 0$; $(\partial (d\Delta m/dt) / \partial C_{\text{ПАВ}})_{n.c. \text{ алкана}} < 0$.

Предполагается, что сравнительно высокая скорость массопереноса воды обусловлена структурой композиции, в частности зависит от вязкости (уравнение 2), а вода проникает в виде пара или капель через

поры в пленке. С ростом $C_{\text{ПАВ}}$ общая эффективная площадь таких пор уменьшается или эффективный радиус части их становится меньше размеров молекул H_2O , и процесс замедляется. При погружении в воду или водные растворы механизм диффузии остается, примерно, таким же при отсутствии набухания покрытия.

Таблица 1

$\kappa = d\Delta m/dt$ для 10 %-ных алкановых растворов ПАВ.
Числитель – 70 % влажность, знаменатель – 100 %

ПАВ	н-гептан	н-октан	н-нонан	н-декан	н-пента-декан
ПО					
Γ_{89}	0,17/0,26	0,14/0,16	–	0,12/0,14	0,09/0,11
КОСЖК	–	0,32/0,45	0,31/0,40	0,28/0,37	0,06/0,20
ТВК-1	–	0,47/0,60	0,47/0,60	0,47/0,40	0,17/0,20
Контроль	0,27/0,33				

ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© Н.Е. Соловьева, Е.Д. Таныгина

Исследована защитная эффективность ($Z_{\text{кор}}$) композиций $RCONH_2$ в н-гептане, н-нонане, н-декане, н-пентадекане, минеральном индустриальном масле И-20А в 0,5 м NaCl по отношению к общей коррозии Ст3. $Z_{\text{кор}}$ растворов $RCONH_2$ оценивали гравиметрически в течение 336 ч. Пленки исследуемых составов толщиной 20–400 мкм наносили

окутанием при 60 °С. Оценена защитная эффективность (Z_a), рассчитанная при потенциале –0,25 В из потенциостатических анодных поляризационных кривых Ст3 в 0,5 м NaCl в отсутствие и при наличии защитных пленок до и после смыва их ламинарным потоком дистиллированной воды в течение 2 минут (1 л/мин).

Таблица 1

Зависимость $Z_{\text{кор}}$ и Z_a (%) растворов $RCONH_2$ от природы растворителя и $C_{\text{ПАВ}}$, %
(числитель – до, знаменатель – после смыва)

АВКК; $C_{\text{ПАВ}}$, %		Растворитель основа (РО)									
		н-С ₇ H ₁₆		н-С ₉ H ₂₀		н-С ₁₀ H ₂₂		н-С ₁₅ H ₃₂		И-20А	
		$Z_{\text{кор}}$	Z_a	$Z_{\text{кор}}$	Z_a	$Z_{\text{кор}}$	Z_a	$Z_{\text{кор}}$	Z_a	$Z_{\text{кор}}$	Z_a
C ₂₁ H ₄₁ CONH ₂	0	–	–/–	–	–/–	5	–/–	–	–/–	5	–/–
	3	31	99/98	24	97/–	11	71/–	93	99/–	64	62/–
	5	41	99/98	48	99/–	38	–/–	97	76/–	72	86/–
	7	44	99/99	46	64/4	97	–/–	97	96/77	72	92/–
	10	73	99/82	46	99/98	97	–/–	99	96/85	79	99/–
C ₁₀₋₂₃ H ₂₁₋₄₇ CONH ₂	0	–	–/–	–	–/–	5	–/–	–	–/–	5	–/–
	3	56	50/45	3	99/–	8	–/–	40	97/99	32	99/86
	5	59	98/91	16	77/–	91	–/–	67	99/99	36	97/93
	7	59	99/99	16	36/–	95	–/88	85	99/52	40	95/99
	10	61	99/9	16	74/98	97	–/42	89	99/91	43	99/68
C ₁₇ H ₃₃ CONH ₂	0	–	–/–	–	–/–	5	–/–	–	–/–	5	–/–
	3	19	99/99	8	99/98	45	99/–	40	98/86	56	99/99
	5	40	99/99	9	99/99	95	99/–	92	99/83	59	99/99
	7	43	99/99	33	99/99	97	99/–	96	99/96	64	99/99
	10	52	99/99	39	99/99	98	99/–	99	99/99	68	99/99

$Z_{\text{кор}}$ варьирует в широких пределах (таблица 1) от 5 ($C_{\text{ПАВ}} = 0$ мас. %, растворитель н-декан или масло И-20А) до 99 % ($C_{\text{олеамид}} = 10$ мас. % в н- $C_{15}H_{32}$).

$Z_{\text{кор}}$ и Z_a защитных плёнок растёт с увеличением $C_{\text{ПАВ}}$ и n_c растворителя. Изменение n_c RCONH₂ неоднозначно сказывается на Z_a , т. к. определяющим фактором является природа растворителя. Снижение Z_a по-

сле смыва покрытий свидетельствует о низкой адгезии покрытий. $Z_{\text{кор}}$ и Z_a связаны с адсорбцией RCONH₂ за счет неподеленной электронной пары азота, или для амидов непредельных карбоновых кислот дополнительное адсорбционное взаимодействие может быть обусловлено эффектом по двойной связи.

СВОЙСТВА АЛКАНОВЫХ РАСТВОРОВ АМИНОВ

© Е.Д. Таныгина, Н.В. Локтионов, О.А. Качмина

Сопоставлены водопроницаемость при 70 и 100 % относительной влажности воздуха (Н) 10 %-ных алкановых растворов индивидуальных аминов или их гомологических смесей и результаты коррозионных испытаний Ст3 при наличии защитной пленки толщиной $l = 15-30$ мкм в 0,5 м NaCl.

Для защиты Ст3 наиболее эффективны (0,5 м NaCl) гомологические смеси алифатических аминов вследствие межмолекулярного синергизма гомологов ПАВ. У индивидуальных аминов защитный эффект Z не превышает 35 %. Для большинства ПАВ $\partial Z / \partial n_{c \text{ алкана}} > 0$.

Изученные покрытия водопроницаемы. Если пленка – капиллярно пористая мембрана, тогда привес (Δm) водопоглотителя $\Delta m = f(\tau, C_{\text{ПАВ}}, n_{c \text{ алкана}}, H, \eta)$ и подчиняется уравнению Пуазейля:

$$\Delta m / (\rho_{\text{воды}} \tau) = V_{\text{воды}} / \tau = \frac{\pi \sum_0^{\infty} n_i r_i^4 \Delta p}{8 \eta l} = k \Delta p;$$

где τ – время экспозиции, η – динамическая вязкость, Δp – градиент влажности, n_i – число пор i -го радиуса на единичной поверхности.

При увеличении $n_{c \text{ алкана}}$ $(\partial \Delta m / \partial \tau)_{H, C_{\text{ПАВ}}} < 0$, что связано с изменением структуры защитного покрытия. При увеличении $n_{c \text{ алкана}}$ повышается $t_{\text{кипения}}$ растворителя и снижается его летучесть, что уменьшает порис-

тость защитного покрытия $(\pi \sum_0^{\infty} n_i r_i^4)$ и затрудняет

доступ воды к поверхности металла. Следовательно, структура пленки (η , ρ) играет некоторую роль в транспорте агрессивных агентов к корродирующей поверхности. Растворы гомологических смесей аминов в алканах ($Z \approx 80$ %) более водопроницаемы по сравнению с составами на базе индивидуальных аминов. Защитные пленки композиций следует рассматривать как носители ингибитора коррозии, которые способствуют транспорту и адсорбции молекул аминов к поверхности стали. При этом структура пленки, определяющая диффузионные ограничения для воды и кислорода, играет второстепенную роль. Допуская роевое строение ДЭС на участках выхода капилляров пленки на поверхность Ст3 и рассчитав $\pi \sum_0^{\infty} n_i r_i^4$, можно охарак-

теризовать часть $(\pi \sum_0^{\infty} n_i r_i^2)$ металлической поверхности, доступной для электрохимической коррозии.

НАВОДОРОЖИВАНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ HCl, СОДЕРЖАЩИХ Na_2HAsO_4 В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© Е.Ю. Копылова, В.И. Вигдорович

Влияние анодной поляризации неоднократно рассматривалось как фактор, определяющий диффузию водорода через стальную мембрану в водных растворах в широком интервале pH.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетических параметров реакции выделения водорода (РВВ) на железе в присутствии соединений мышьяка

(вводимого в виде Na_2HAsO_4) и влияния анодной поляризации на скорость диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих 2–10 мас. % воды.

Показано, что введение соединений мышьяка в исследуемые среды ведет к повышению перенапряжения водорода и снижению скорости РВВ. Добавка 1 мМ As